

POLYMERES

Dr Emmanuelle Boehm-Courjault
Dr Amor Guidoum
GC 1^{ère} année 2012-2013

Contenu

- Définition
- Avantages/inconvénients
- Formation des polymères
- «Architecture» moléculaire
- Polyaddition
- Polycondensation
- Cristallinité des polymères
- Classification selon les propriétés
- Exemples de thermoplastes, élastomères, thermodurcis *
- Mise en forme *
- Propriétés
- Emploi dans la construction *
- Composites
- Dégradation/Durabilité
- Références



2

Définition

- Polymère ou matière plastique : vaste gamme de matériaux extraits artificiellement de substances organiques et formés par échauffement.
- Substance composée de molécules de masse moléculaire élevée (macromolécules), généralement constituée par la répétition d'atomes ou de groupes d'atomes.
- Ils sont appelés plastiques, car à une certaine étape ils sont plastiques.
- Polymères naturels (caoutchouc, bois, cuir...) ou de synthèse (matières plastiques, bitumes...) principalement issus de la pétrochimie.

3

Avantages / inconvénients

	
Basse densité	Détérioration par UV
En faisant varier les liaisons des atomes de carbone, on peut une variété infinie de matière plastique	Sensible à la température
Généralement inertes	Mou (bas module d'élasticité)
Facilité de mise en forme et de moulage	Susceptible au feu
Bon isolant thermique	Matière première limitée

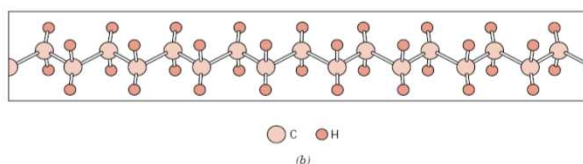
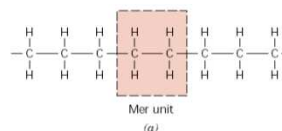
4

Formation des polymères

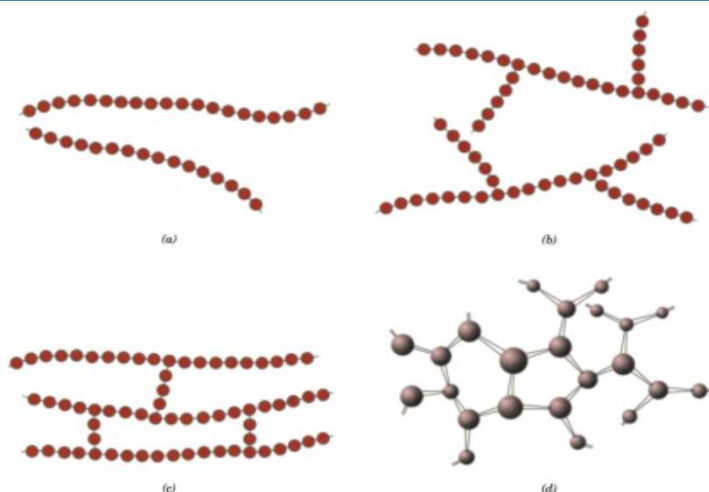
Monomères $\xrightarrow[\text{Polycondensation etc...}]{\text{Réaction de synthèse : Polyaddition}}$ Polymère

Exemple : $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ Ethylène $\xrightarrow{[\text{kat.}]}$ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ou $-(\text{CH}_2)_n-$ Polyéthylène

FIGURE 4.1 For polyethylene, (a) a schematic representation of mer and chain structures, and (b) a perspective of the molecule, indicating the zigzag backbone structure.



«Architecture» moléculaire

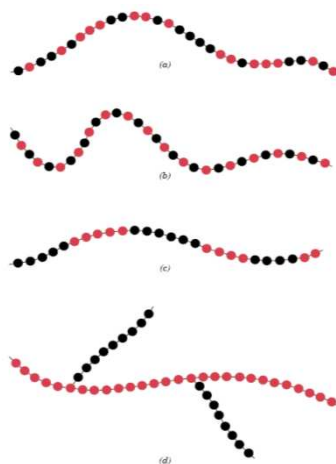


(a) linéaire, (b) ramifié, (c) à liaisons transversales, (d) réticulé 3D

«Architecture» moléculaire

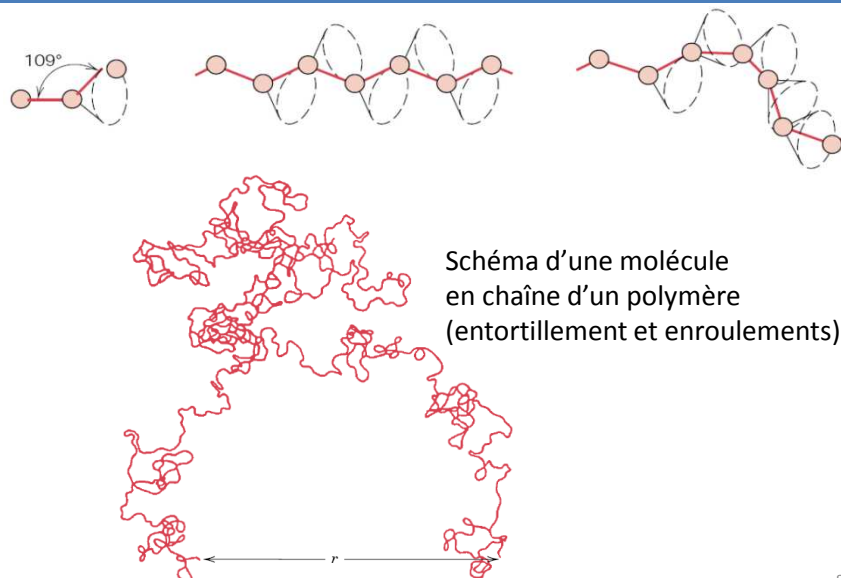
Copolymères à deux monomères

- (a) aléatoire
- (b) alterné
- (c) séquencé par blocs
- (d) greffé



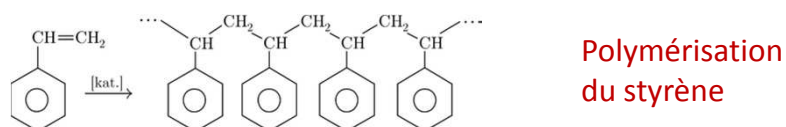
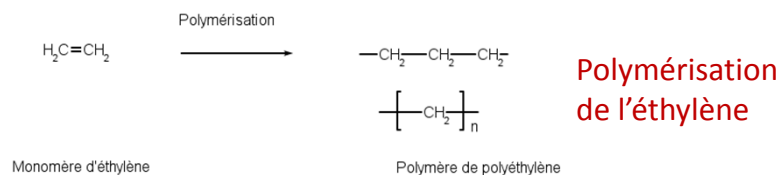
7

«Architecture» moléculaire



8

Polyaddition (ou polymérisation en chaîne)



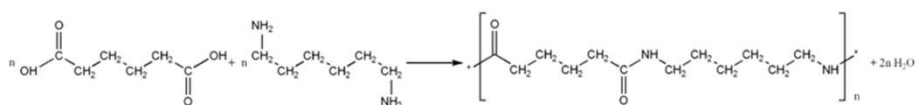
Autres exemples :

- PVC
- PMMA (plexiglas)

9

Polycondensation (ou polymérisation par étapes)

2 types de monomères nécessaires



acide hexanedioïque + hexaméthylènediamine \longrightarrow nylon

Autres exemples :

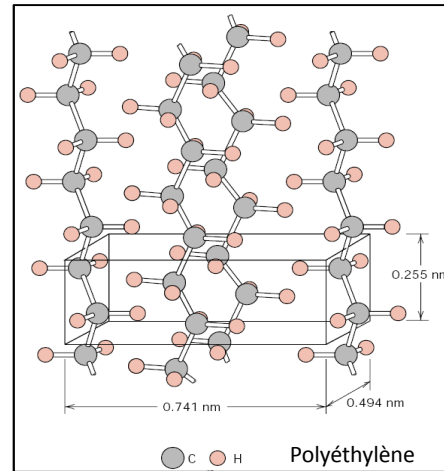
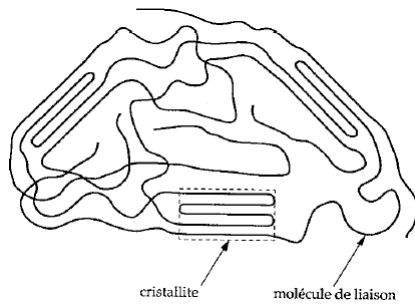
- Polyesters
- PET (polyéthylène téréphtalate)
- PA (polyamides)
- Polyuréthanes
- PC (polycarbonate)

10

Cristallinité des polymères

Les polymères peuvent être :

- Amorphes (la plupart)
- Semi-cristallins (on définit un taux de cristallinité)



11

Classification selon les propriétés

3 groupes de polymères synthétiques :

- Thermoplastes ou thermoplastiques
- Elastomères
- Thermodurcis ou thermodurcissables

12

Thermoplastes

- Groupe le plus important (en nombre)
- Macromolécules de taille limitée, linéaires ou ramifiées
- Semi-cristallins ou amorphes

13

Elastomères

- Obtenus à partir de polymères linéaires ayant des liaisons secondaires extrêmement faibles (forces de cohésion).
- Peuvent être considérés comme des liquides très visqueux. Amorphes.
- Pontage.
- Grandes déformations (>1000%) presque totalement réversibles (ce qui est lié à la faible densité de réticulation).

14

Thermodurcis

- 1 seule macromolécule de taille infiniment grande
- Presque toujours amorphes
- Généralement à 2 composants
- Fortement réticulés (10 à 1000x > élastomères)
- Caractéristiques mécaniques meilleures qu'élastomères
- Résistance à la T meilleure qu'élastomères
- Réticulation à l'aide de T ou des UV
- Structure 3D
- Infusibles (ne fondent pas mais se décomposent à T élevée) et insolubles (donc non recyclables)
- Mise en forme moins rapide et moins facile que pour les thermoplastes, car réaction de réticulation lente

15

Exemples de thermoplastes

- **Polyéthylène (PE) : $-(CH_2)_n-$**
Utilisé pour la fabrication de feuilles barrières, récipients domestiques, canalisation des eaux usées (HD).
Fragilisé par les UV.
Différentes densités existent : LD-PE, HD-PE...
- **Polytétrafluoroéthylène (PTFE, teflon) : $-(CF_2)_n-$**
Grande stabilité, peu de friction mécanique, peu inflammable et T_f élevée.
Utilisé comme ruban dans les joints de tuyaux, mélangé avec des fibres de verre dans des toitures.



Millennium Dome
à Londres

16

Exemples de thermoplastes

- **Polychlorure de vinyle (PVC) : $-(\text{CHCl}-\text{CH}_2)_n-$**

Dur, inflammable, résistant aux acides et bases.

Se ramollit à 80°C. Souvent on lui adjoint des plastifiants pour former des produits rigides, semi-rigides, flexibles ou élastiques (selon la quantité).

Utilisé pour les tuyauteries d'eau potable ou usée, pour les gaines de ventilation, les profilés de menuiserie (fenêtres), les stores, les revêtements muraux ou de sol.



Revêtement de sol en PVC



Porte-fenêtre en PVC

17

Exemples de thermoplastes

- **Polypropylène (PP) : $-(\text{CH}_2-\text{CHCH}_3)_n-$**

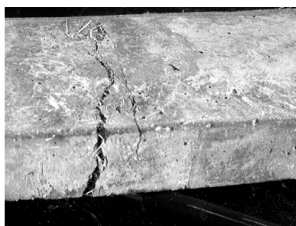
Dur et insoluble dans n'importe quel solvant organique.

Haute résistance mécanique et chimique au-dessus de 100°C

→ Utilisé pour appareils sanitaires et conduites d'eau.

Beaucoup utilisé dans la construction automobile et pour les emballages alimentaires.

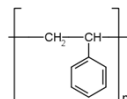
Ajouté au béton sous forme de fibres → améliore les propriétés mécaniques.



18

Exemples de thermoplastes

- Polystyrène (PS) :



Se prête facilement au moulage et à l'extrusion.

Utilisé pour les objets domestiques, les éléments électriques et les peintures.

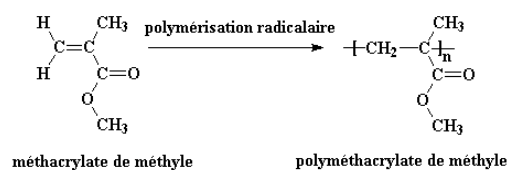
PS expansé (obtenu en réchauffant les granulés de PS contenant un agent gonflant) → Isolations thermiques.



19

Exemples de thermoplastes

- Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) :



Bonne résistance chimique et mécanique. Transparent et se laisse facilement travailler.

Remplace souvent le verre car plus léger et incassable.

Egalement utilisé dans les peintures, comme liant dans le béton de polymère, pour la réparation de fissures.

Inflammable.

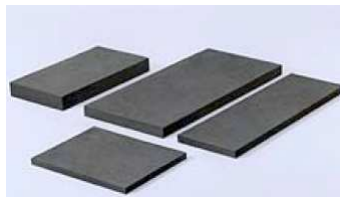
20

Exemples de thermodurcis

- **Résine phénol-formaldéhyde (PF)**
Exemple bien connu : la bakélite (l'un des 1ers polymères synthétisés).
Fabrication des laminés type Formica.
Adhésifs résistants à l'eau.
- **Résine mélamine-formaldéhyde (MF)**
Inflammable, résistante aux solvants, peut être colorée ou émaillée.
Fabrication des stratifiés.
- **Polyester insaturé (UP)**
Peintures ou textiles. Souvent renforcé avec des fibres de verre pour des panneaux. Citerne d'eau froide, piscine préfabriquée...
- **Résine époxyde (EP)**
Très bonne résistance aux agents chimiques et à l'usure.
Revêtements de sol sans joints, colles de qualité (araldite).
Très bonne capacité d'adhérence à l'acier et au bois.
Béton de résine. Composites. Coût élevé mais bonnes performances.

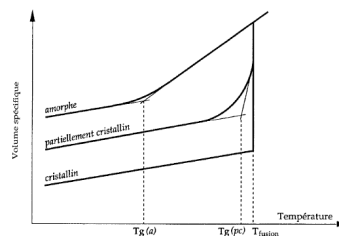
Exemples d'élastomères

- **Caoutchouc silicone**
Pour étanchéité.
Bonne adhésion, bonnes propriétés élastiques, bonne durabilité, hydrophobe (n'aime pas l'eau).
- **Caoutchouc naturel (NR)**
Appuis pour les ponts, diminution de la vibration dans les bâtiments.



Température de transition vitreuse

- Pour la plupart des polymères
- Marque la frontière entre 2 états fondamentaux :
 - **L'état caoutchoutique** (mou, liquide, visqueux) à haute T
 - **L'état vitreux** (dur, cassant) à basse T



23

Adjuvants

- **Plastifiants** : \searrow forces de liaison entre chaînes, améliorent la souplesse d'un polymère rigide
- **Lubrifiants** : qualités de frottement
- **Stabilisants** : ralentir la dégradation
- **Ignifugeants** : amorçage ou propagation de la combustion
- **Fillers (charges)** : 5-60% \rightarrow \nearrow propriétés méca
- **Renforts (composites)** : applications structurelles principalement

24

Mise en forme

Formage direct

Le formage est réalisé par une seule opération.

- **moulage par coulée**
pour résines liquides comme polyesters insaturés, ou les époxydes.

- **extrusion**
fabrication en *continu* des produits thermoplastiques de faible sections par rapport à leur longueur.
Ex. : tubes et profilés ; films, plaques, et gaines ; monofilaments ; isolation des câbles électriques

- **moulage par compression ou transfert**
la mise en forme des thermodurcis introduction de la matière préchauffé à 90-110°C sous forme de pastille ou de poudre dans le moule chaud (130 à 160°C)

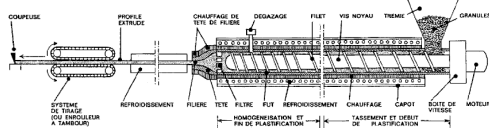


Fig. 9. : coupe schématique d'une installation d'extrusion

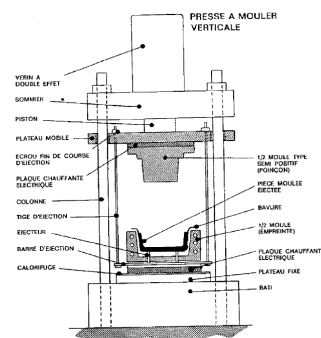


Fig. 10 : moulage par compression

Mise en forme

- **calandrage**
fabrication de feuilles, films, plaques en thermoplastes, notamment en PVC.

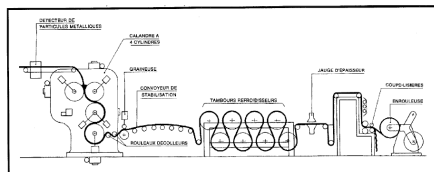


Fig. 11. : installation de calandrage

- **moulage par injection** des thermoplastiques ; fabrication des pièces immédiatement utilisables ; tous les thermoplastes sauf Téfion ; élastomères et thermodurcissables mais plus délicat ; risque de réticulation dans la vis.

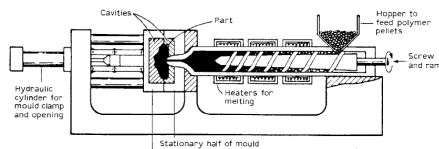


Fig. 12 : coupe schématique d'une installation de moulage par injection.

Mise en forme

Transformation

- **thermoformage**
déformer un film, une feuille ou une plaque préchauffés par aspiration ou emboutissage.
- **enrobage par microencapsulation**
la préparation d'agents chimiques physiques, pharmaceutiques ou alimentaires sous forme de microparticules ou microcapsules constitués par la substance enrobée dans une membrane protectrice de polymère.
- **métallisation des plastiques**

27

Propriétés

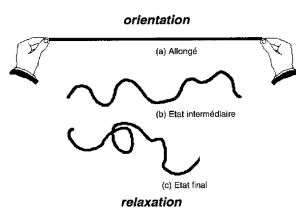
- **Avantages**
Légers : $\rho \cong 1000\text{kg/m}^3$ (massifs), 100 kg/m^3 (mousses)
Résistance mécanique élevée
Résistance aux produits chimiques
Isolants électriques
Formables et usinables
- **Inconvénients**
Faible module d'élasticité et donc problème de stabilité
Influence de temps et T sur les propriétés mécaniques
Faible résistance au feu et à la chaleur
Vieillessement

28

Propriétés mécaniques

Principalement déterminées par la nature et l'arrangement des chaînes :

- Si les chaînes sont bien distinctes, hautement repliées sur elles-mêmes et si leurs segments glissent facilement l'un par rapport à l'autre → allongement réversible sous faibles contraintes → élastomères.



- Si les forces d'attraction entre les segments (dues aux forces de VdW) résistent à une sollicitation mécanique → solides viscoélastiques (thermoplastes amorphes ou semi-cristallins).

29

Propriétés mécaniques

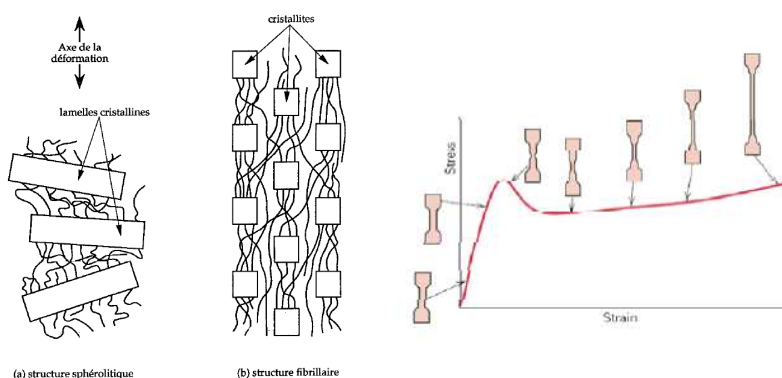


Fig. 15 : Représentation structurale dans un polymère semi-cristallin dues à une très forte extension unidirectionnelle; a) avant toute déformation, b) après la déformation; a et b ne sont pas à la même échelle.

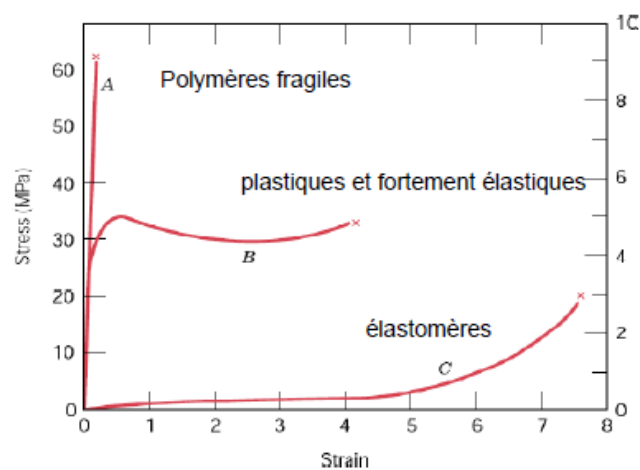
30

Propriétés mécaniques

- Polymères viscoélastiques : comportement intermédiaire entre un corps élastique et un liquide visqueux.
Thermoplastes et polymères peu réticulés.
(bétons et bois)
- Thermodurcis : réseau moléculaire 3D → capacité de déformation réduite.

31

Propriétés mécaniques



32

Emploi dans la construction

Béton avec des polymères :

- béton imprégné de polymère
- béton de polymère
- béton de ciment et de polymère



• PVC, PMMA, polyester, etc.

Revêtements de sol :

- PVC, résistance à l'usure et aux agents chimiques
- résines

33

Emploi dans la construction

Appuis déformables :

Supports élastomères PTFE, caoutchoucs

Tuyaux, gaines :

PVC, PP, PB, fabriqués par extrusion

Adhésives et produits d'étanchéités :

étanchéités

bonne adhérence au support, grande déformabilité, bas module d'élasticité, bonne résistance au vieillissement.

joints : PU, silicones, polyacryliques

colles et adhésifs

mouiller les surfaces collées, être chimiquement compatible avec les surfaces
être résistant dans le milieu ambiant (ex. résine époxy, polyuréthanes, polyester, etc.)



Joint d'étanchéité à base de PU

34

Emploi dans la construction

Mousses :

- mousses rigides et semi-rigides comme âme de panneaux sandwich (aluminium + PS ou plâtres aux fibres + PS) pour paroi de séparation légère
 - isolants thermiques : volume de l'air immobile dans les bulles avec $\lambda = 0.024 \text{ W/mK}$, λ de 0.030 à 0.050 W/mK
- expansion d'un gaz dans un polymère à l'état fluide ou visqueux : addition d'un agent moussant ou gaz produit lors d'une réaction (ex. polymérisation de polyuréthane par l'eau produit du CO_2)
- polystyrène
 - polyuréthanes
 - phénoliques
 - PVC rigide

35

Emploi dans la construction

Fibres :

renforcement (polyéthylène, polyamides), Keve Kevlar

Géotextiles :

Matelas en matière plastique souvent renforcé par un tissu. Les géotextiles sont utilisés pour empêcher la pénétration d'eau dans le sol (stockage des déchets) ou dans une structure (isolation des toits ou des ponts). Une autre application concerne la stabilisation du terrain.

36

Composites

- **Composite** : matériau composé de l'union d'au moins deux matériaux constituants (les phases), généralement distingués en :
 - **Matrices**
 - **Fibres**
 - **Charges**
- Les caractéristiques mécaniques fondamentales des composites sont:
 - **L'hétérogénéité**
 - **L'anisotropie** (*pas toujours*)
- Les composites sont employés depuis des millénaires: briques en argile et paille, arcs et arbalètes en bois et tendons d'animaux, épées en alliages différents...

37

Exemples de composites

Classe	Exemple	Composantes	Applications
Composites à matrice organique	carton pneus stratifiés	cellulose caoutchouc, acier résines organiques, fibres de verre, carbone, bore etc.	emballages etc. transports structures légères
	plastiques renforcés	résines, fibres courtes	diverses
Composites à matrice minérale	béton	ciment, sable, additifs	génie civil
	composites C-C composites céramiques	C, fibres de C céramiques et fibres céramiques	aérospatial, aviation, sport, biomécanique composantes thermomécaniques
Composites à matrice métallique		Al/fibres de B Al/fibres de C	aérospatial
Alliages	aciers Alliages d'Al cuivres	C, Fe, Mn, Cr, Al, Cu, Sn etc.	diverses

38

Concepts-clés des composites

- Réunir en un seul deux ou plusieurs matériaux à caractéristiques différentes, qui n'ont pas, séparés, des caractéristiques de valeur, mais qui ensemble forment un matériau avec des propriétés importantes : **c'est l'union qui fait la force !**
- Les fibres utilisées comme renfort ont des propriétés mécaniques **nettement meilleures** (résistance et rigidité) que celles du même matériau en forme massive : la diminution des dimensions caractéristiques implique, souvent, une amélioration des prestations mécaniques car la fibre a, par le procédé de fabrication, **une structure plus parfaite du matériau massif** et parce que **la probabilité de trouver des défauts importants diminue avec les dimensions.**

39

Raisons d'utiliser les composites

- Le développement des composites modernes est dû essentiellement aux besoins de plus en plus poussés de l'industrie, surtout dans les secteurs :
 - **Aérospatial**
 - **Aéronautique**
 - **Défense**
 - **Sport**
 - **Biomécanique**
- Dans tous ces secteurs les impératifs de **légèreté, rigidité et résistance rendent les composites indispensables.**

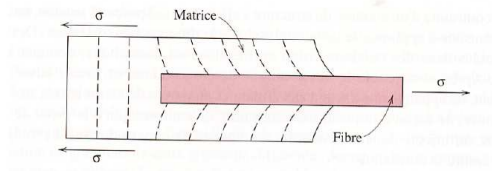
40

Composites à base de fibres

Constitués d'une matrice renforcée par des fibres

- Matrice : thermodurcie (époxy, polyester insaturé) ou thermoplastique
- Fibres : fibres de verre, de kevlar...

Résistance en traction énorme (verre 4.4 GPa, kevlar 2.7 GPa, carbone 2.2 GPa, acier 0.2 GPa)



Déformation de la matrice autour d'une fibre soumise à une contrainte de traction (Callister)

41

Composites à base de fibres

Longueur critique

l_c : longueur critique de la fibre

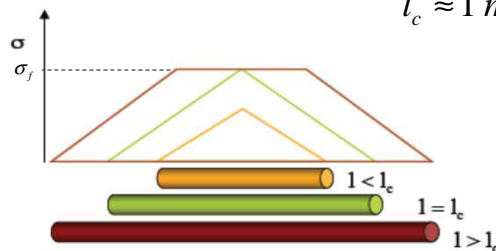
d : diamètre de la fibre

$$l_c = \frac{\sigma_f d}{2\tau_c}$$

σ_f : résistance à la rupture de la fibre

τ_c : la plus petite grandeur entre la résistance de la liaison fibre-matrice ou la limite d'élasticité en cisaillement de la matrice

$$l_c \approx 1 \text{ mm (20 à 150 x } d)$$

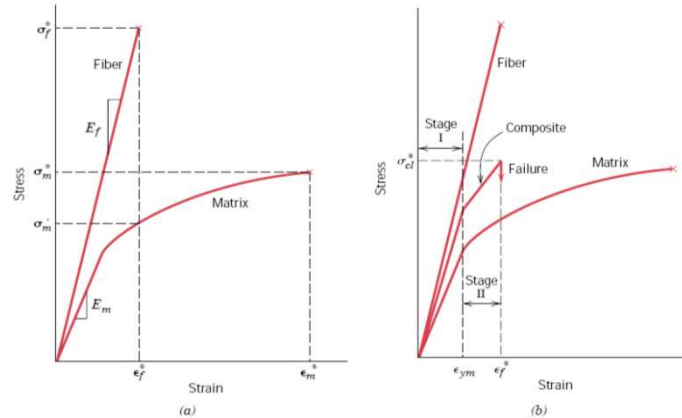


$l > 15 l_c$, fibres continues ou longues

$l < 15 l_c$, fibres discontinues ou courtes

42

Composites à base de fibres



Comportement d'un composite à fibres soumis à une contrainte uniaxiale dans le sens de l'alignement des fibres

43

Composites stratifiés

- Plaques et coques stratifiées
 - Dans une plaque sollicitée en flexion : les couches externes sont les plus sollicitées.
 - Minimum 3 couches (2 peaux, 1 âme).
 - Peaux** : matériau rigide avec résistance à la flexion élevée (composite ou non).
 - Ame** : Matériau léger, faible rigidité, faible résistance.
 - Ex : panneaux Al-bois de balsa dans l'aéronautique, skis, bois lamellé-collé.

44

Composites stratifiés

- Structures sandwiches
Rigidité, résistance mécanique élevée et légèreté.
Ex : toit, plancher, mur, queue d'avion



45

Dégradation / durabilité

Facteurs influençant la durabilité des polymères :

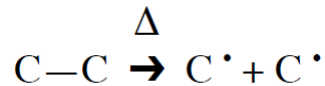
- Environnement chimique (O_2 , fumées, pluies acides, humidité)
- Chaleur et chocs thermiques
- Rayonnements UV
- Radiations de haute énergie

46

Dégradation / durabilité

- **Mécanisme de dégradation :**

Formation de radicaux libres par apport d'énergie et/ou de molécules réactives :



Diminution de la masse moléculaire → détérioration des propriétés mécaniques.

Accélération par la présence d'O₂.

- **Stabilisation :**

Utilisation de stabilisants (antioxydants, stabilisants UV) qui permettent d'inhiber la formation des radicaux libres ou de les détruire.

47

Références

1. Introduction à la science des matériaux, Traité des matériaux 1, W. Kurz, J.P. Mercier, G. Zambelli, PPUR, 1991.
2. Polymeric building materials, D. Feldman, Elsevier, 1989.
3. Polymères, C. Oudet, Masson, 1994.
4. Bâtir, R. Vittone, PPUR, 1996.
5. Introduction aux matières plastiques pour ingénieurs microtechniciens, Cours photocopié H. H. Kausch, J. Hilborn, Ph. Béguelin, EPFL, 1997.
6. Materials science and engineering : an introduction, W. D. Callister

48